

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-111067

(43)Date of publication of application : 27.04.1989

(51)Int.Cl.

D06M 13/34
A61L 9/00

(21)Application number : 62-265675

(71)Applicant : SHIRAI HIROYOSHI
EARTH CLEAN CO LTD
UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 20.10.1987

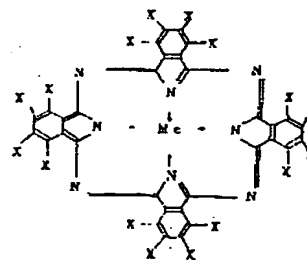
(72)Inventor : NAKANISHI TOSHIRO
FUJIWARA HISASHI
IKEDA TAKEHIKO
MARUYAMA HISAO

(54) DEODORIZING FIBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a deodorizing fiber exhibiting an extremely excellent deodorizing property against stink gases over a long period by carrying a specific amount of a metal porphyrazine compound on a protein fiber.

CONSTITUTION: This deodorizing fiber is obtained by carrying a metal porphyrazine compound of the formula (X is H, carboxy, sulfonic acid or their metal salts or amino, provided that at least one of X groups is H or amino; Me is a divalent or trivalent iron ion or cobalt ion) on a fiber in an amount of ≥ 0.3 wt.% (preferably about 2 wt.%) based on the fiber. The deodorizing fiber is obtained by treating the protein fiber in the aqueous solution of the compound of the formula under conditions comprising pH 10 or lower and a temperature of 30-100° C. The protein fiber carrying the metal porphyrazine compound is obtained in a good metal porphyrazine compound-carrying yield, and has an extremely excellent deodorizing property against stink gases over a long period.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平1-111067

⑮ Int. Cl.⁴

D 06 M 13/34
A 61 L 9/00

識別記号

庁内整理番号

7438-4L
C-6779-4C

⑯ 公開 平成1年(1989)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑰ 発明の名称 消臭繊維とその製造方法

⑱ 特 願 昭62-265675

⑲ 出 願 昭62(1987)10月20日

⑳ 発 明 者	中 西 藤 司 郎	京都府長岡京市こがねが丘9-16
㉑ 発 明 者	藤 原 久	大阪府三島郡島本町水無瀬2丁目2番4号1012
㉒ 発 明 者	池 田 武 彦	大阪府三島郡島本町山崎2-1-1
㉓ 発 明 者	丸 山 尚 夫	大阪府茨木市稲葉町14番21号
㉔ 出 願 人	白 井 汪 芳	長野県小県郡丸子町長瀬2496
㉕ 出 願 人	株式会社アースクリーン	長野県上田市大字古里36番地9
㉖ 出 願 人	ユニチカ株式会社	兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
㉗ 代 理 人	弁理士 森本 義弘	

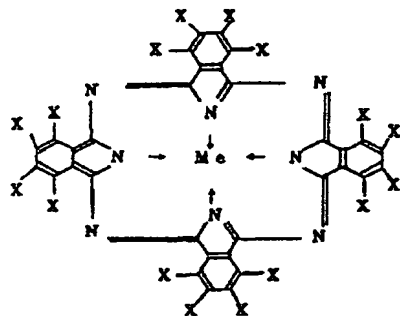
明 細 書

1. 発明の名称

消臭繊維とその製造方法

2. 特許請求の範囲

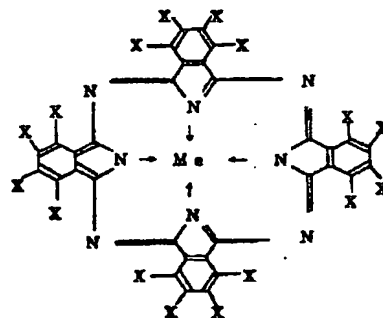
1. 蛋白質繊維に下記式の金属ポルフィラジン類を少なくとも0.3重量% (対繊維) 担持させたことを特徴とする消臭繊維。



(ただし、Xは水素、もしくはカルボキシル基またはその金属塩、もしくはスルホン酸基またはその金属塩、もしくはアミノ基であって、少なくとも1個がカルボキシル基またはその金属塩もしくはスルホン酸基またはその金

属塩であり、Meは2価または3価の鉄イオン、もしくは2価または3価のコバルトイオンである。)

2. 蛋白質繊維を下記式の金属ポルフィラジン類の水溶液中でPH10以下、温度30℃~110℃の条件で処理することを特徴とする消臭繊維の製造方法。



(ただし、Xは水素、もしくはカルボキシル基またはその金属塩、もしくはスルホン酸基またはその金属塩、もしくはアミノ基であって、少なくとも1個がカルボキシル基または

その金属塩、もしくはスルホン酸基またはその金属塩であり、Moは2価または3価の鉄イオン、もしくは2価または3価のコバルトイオンである。）

3. 蛋白質繊維がカチオン性基を有していることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の消臭繊維の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、消臭性能を有し詰綿、カーペット、フィルターなどに用いられる消臭繊維とその製造方法に関するものである。

従来の技術

従来、一般的に用いられている消臭剤は、活性炭に代表されるような臭いの分子を吸着するものと、他の臭いを使って感覚的に中和もしくはマスキングする芳香剤型のものが主であった。また酸化剤、還元剤を利用して化学反応を起こさせ、分解脱臭する装置も用いられている。これらの脱臭剤の種類と作用等をまとめると次のとおりである。

- ①薬剤添着吸着作用（アルカリ性または酸性添着活性炭、活性炭と化学反応剤の混合物）

D. 物理吸着脱臭

- ①吸着作用（中性活性炭、繊維化炭素吸着剤、ゼオライト、活性白土等多孔質の吸着）

- ②吸収作用（水やアルコール、ヘキサン等の有機溶剤系および界面活性などの表面被覆）

E. 生物脱臭

- ①酸素作用（消化酸素や細菌および酵母によるし尿などの分解、土壌細菌の利用）

- ②防腐・殺菌作用（クロラミンTなどの塩素系、パラベン類、フェノール系、紫外線など）

上記のような脱臭剤およびそれを用いる脱臭方法は、持続性に乏しい、ランニングコストが高い、消臭効果が劣るなどの何らかの欠点がある。たとえば活性炭や芳香剤は持続性が乏しく、また芳香剤などはその芳香剤の臭いが存在する間しか消臭効果が認められず、酸化還元剤を用いる脱臭装置では効果を持続するためにはたえず薬剤を補給しなければならぬランニングコストが

A. 感覚的消臭

- ①芳香系（シトワール、シンナミックアルデヒド、ヘリオトロピン、カンファ、ボルニルアセテート等）

- ②マスキング系（木酢液、パラジクロールベンゼン等）

- ③中和系（アレピン油、ユーカリ油、ビャクダン油等アレピン化合物、有機酸等の混合）

B. 化学脱臭

- ①脱硫作用（硫酸第1鉄等の硫酸鉄や塩化鉄などで、硫化水素などを除去）

- ②酸化還元作用（オゾン、二酸化塩素、過酸化水素等の酸化剤、亜硫酸ソーダ等の還元剤）

- ③付加・縮合作用（付加剤…メタアクリル酸エステル、マレイン酸エステル、縮合剤…グリオキシザール等）

- ④イオン交換作用（イオン交換樹脂の両性活性剤、カチオン剤、アニオン剤）

C. 物理・化学脱臭

高く、さらに界面活性剤を用いた脱臭剤は弱い臭気にしかな効果が無い、などである。

一方、上記のような欠点が無く、使用が安全容易な消臭剤として、金属ポルフィリン、金属ポルフィラジンとそれ等の誘導体が知られている（特開昭56-63355号公報）。これ等の金属ポルフィリン類、金属ポルフィラジン類は、悪臭分子を酸化あるいは還元して分解する触媒として働くという性質を有するものであり、常温常圧下で永久的に消臭剤としての機能を発揮するという利点がある。発明が解決しようとする問題点

ところで上記の金属ポルフィリン類、金属ポルフィラジン類は単分子の状態でないと触媒活性がないが、分子が平面構造のため自己会合や酸素分子を介してオキソダイマーが生成しやすく、使用量に対する消臭効果が低い。そこで前記特開昭56-63355号公報では、活性炭、シリカゲル、セルロース、ポリビニル、アルコール、ポリアクリル酸などの高分子物質に担持させて用いると、金属ポルフィリン類や金属ポルフィラジン類をそれぞれ

単独で使用するよりも数倍有効であることが記載されている。

しかしながら、上記の高分子物質では、金属ポルフィリン類や金属ポルフィラジン類を少量しか担持できなかったり、十分に活性な状態で担持できなかったりして、必ずしも金属ポルフィリン類や金属ポルフィラジン類が有する本来の性能を十分に発揮するに至っていない。

本発明は、消臭剤として持続性と簡便性のすぐれた金属ポルフィラジン類に着目し、この金属ポルフィラジン類を用いる際の上記のような問題点を解決して、金属ポルフィラジン類を単分子の状態で、かつ活性な状態で担持した消臭繊維とその製造方法を提供することを目的とするものである。問題点を解決するための手段

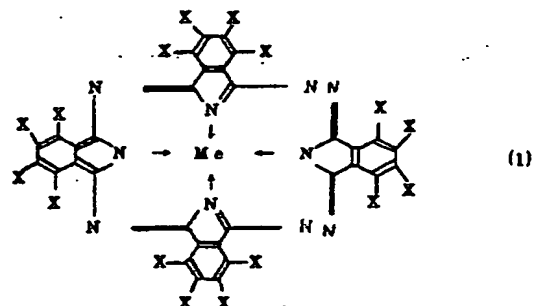
本発明は、上記の問題点を解決するもので、蛋白質繊維に下記(1)式の金属ポルフィラジン類を少なくとも0.3重量%（対繊維）担持させたことを特徴とする消臭繊維とその製造方法である。

以下余白

しくはアミノ基であり、かつ少なくとも1個がカルボキシル基またはその金属塩、もしくはスルホン酸基またはその金属塩であり、またMeは2価または3価の鉄もしくは2価または3価のコバルトである誘導体であることが必要である。上記の誘導体以外のものは所期の消臭効果が得られない。また上記金属ポルフィラジン類と類似の化合物に金属ポルフィリン類があるが、本発明の目的である消臭繊維として適用する場合取扱の難易、消臭効果の点から好ましくない。

上記の金属ポルフィラジン類を担持させる繊維は、羊、らくだ、兎などの動物の獣毛繊維、家蚕糸、野蚕糸などの絹繊維その他コラーゲン繊維、再生繊維などの分子中にペプチド結合を有する蛋白質繊維であることが必要であり、他の木綿、麻、レーヨンなどの繊維系繊維、エステル、ナイロン、アクリルなどの合成繊維を用いた場合に比べて、金属ポルフィラジン類の担持量、消臭効果の強さおよびその持続性が格段にすぐれている。

蛋白質繊維に担持させる金属ポルフィラジン類



（ただし、Xは水素、もしくはカルボキシル基またはその金属塩、もしくはスルホン酸基またはその金属塩、もしくはアミノ基であって、少なくとも1個がカルボキシル基またはその金属塩、もしくはスルホン酸基またはその金属塩であり、Meは2価または3価の鉄イオン、もしくは2価または3価のコバルトイオンである。）

本発明で用いる消臭用薬剤は、上記(1)式で示される構造の金属ポルフィラジン類で、(1)式中Xは水素、もしくはカルボキシル基またはその金属塩、もしくはスルホン酸基またはその金属塩、も

しくはアミノ基であり、かつ少なくとも1個がカルボキシル基またはその金属塩、もしくはスルホン酸基またはその金属塩であり、またMeは2価または3価の鉄もしくは2価または3価のコバルトである誘導体であることが必要である。上記の誘導体以外のものは所期の消臭効果が得られない。また上記金属ポルフィラジン類と類似の化合物に金属ポルフィリン類があるが、本発明の目的である消臭繊維として適用する場合取扱の難易、消臭効果の点から好ましくない。

次に上記の消臭繊維は、蛋白質繊維を上記(1)式で示される金属ポルフィラジン類の水溶液中でPH10以下、温度30℃～110℃の条件で処理することにより得られる。PHは10以下で処理することが必要で、6以下が処理効率（担持収率）の点で好ましい。PHが10より高い場合、担持量が少なく、しかも繊維が損傷を受ける恐れがあり好ましくない。温度30℃～110℃で30～120分間処理する。高温ほど処理時間を短縮できるが、繊維が損傷を受けない範囲の温度を選定する必要がある。所定条件で処理した繊維を処理液から取出し、乾燥すれば消臭繊維が得られる。金属ポルフィラジン類の担持収率は60～70%である。

上記のようにして蛋白質繊維に金属ポルフィラジン類を担持させる際に、蛋白質繊維にあらかじめカチオン性基を導入しておくことと担持収率を高めることができる。たとえば3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル-トリメチルアンモニウムクロライド $[\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-]$ 、またはビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル-ジメチルアンモニウム)アルキルクロライド $[\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_2)_n \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}]$ などのカチオン化剤をアルカリ触媒下で蛋白質繊維に反応させることにより、蛋白質繊維にカチオン性基が容易に導入される。このようなカチオン性基が導入されている蛋白質繊維は、上記の未導入繊維に対する金属ポルフィラジン類の水溶液による処理と全く同一の条件で処理することにより金属ポルフィラジン類を担持させることができ、担持収率は90%を超える結果が得られる。

本発明の消臭繊維は、金属ポルフィラジン類単独で用いた場合に比べて約20倍の消臭効果と約5倍の持続性が認められ、かつこの金属ポルフィラ

ジンを触媒とはなり得ず消臭効果が無く、金属ポルフィラジン類を高分子支持体上に固定化して、高分子マトリックスにより上記のような二量体生成による不活性構造化を防止すると触媒活性種の比率が高くなることも知られている。そして金属ポルフィラジン類の中心金属の第5配位座に窒素原子が配位すると中心金属が高スピンの状態に励起され、かつ窒素原子の量が多い程金属ポルフィラジン類の活性種が多くなることも報告されている。

ところで蛋白質繊維は多量のアミノ酸がペプチド結合により縮合したものであり、その側鎖にさまざまな原子団を有している。すなわち、プロリン、アルギニン、リジン、トリプトファン、ヒスチジンなどの窒素原子を有する側鎖をもったアミノ酸が構成要素となっている。蛋白質分子鎖内に取り込まれた金属ポルフィラジン類の中心金属の第5配位座に、前記側鎖の窒素原子が配位する確率はかなり高いと考えられる。特に水中では前記側鎖等の自由度が高く、金属ポルフィラジン類が吸着されると同時に、上記のような配位構造

を形成し、金属ポルフィラジン類を担持させたものに比べて約3倍、ポリエステル繊維に混合紡糸したものに比べて10倍以上の効果が認められる。また金属ポルフィラジン類を担持させた蛋白質繊維があらかじめカチオン性基を導入されていた場合は、カチオン性基が導入されていない場合に比べて担持収率および消臭性能ともにさらに1.5倍以上の効果が認められた。

作用

上記のように、蛋白質繊維に(1)式に示す特定の金属ポルフィラジン誘導体を少なくとも0.3重量%担持させた本発明の消臭繊維は、すぐれた消臭効果を示すが、その理由について概略次のように推論することができる。

金属ポルフィラジン類は、上記のごとく分子構造が平面的なため、自己重合による2量化や酸素が中心金属に橋かけ的に配位結合したオキソダイマーが生成しやすいことはよく知られている。このような状態においては、中心金属が低スピン状態にあるため活性な状態ではなく、悪臭分子の分

を取り易いと思われる。このように蛋白質繊維に取り込まれた金属ポルフィラジン類が、単分子の状態で存在するとともに窒素原子が配位して中心金属が高スピン状態にある確率が高いことにより、他の高分子支持体に担持させた場合に比べて卓越した消臭効果とその持続性が得られるものと考えられる。

実施例

実施例1

金属ポルフィラジン類として鉄(II)フタロシアニンオクタカルボン酸2gを1.0ℓの0.1%の水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、塩酸でpH3.5に調整した後、羊毛繊維100gを浸漬し均一に混合して80℃に昇温し、60分間攪拌しつつ恒温で処理し、その後繊維を取り出し、水洗、乾燥して消臭繊維約100gを得た。金属定量により分析した結果、1.55重量%（対羊毛繊維）の鉄(II)フタロシアニンオクタカルボン酸が担持されていた。

上記で得られた消臭繊維をポリフッ化ビニル樹脂製の袋に入れ、所定濃度に希釈した一定量の悪

臭ガスを封入して密封し、所定時間後に袋から袋内の空気を採取して悪臭ガスの濃度を測定して、消臭性能を測定した。悪臭ガスとして硫化水素(H_2S)、アンモニア(NH_3)、メルカプタン(CH_3SH)を用いた。その結果を第1表に示す。

比較例として、上記実施例1で用いたのと同様の鉄(II)フタロシアニンオクタカルボン酸をそれぞれ1.5重量%担持したポリエステル繊維および木綿について、実施例1の消臭繊維と全く同様の方法で消臭性能を測定し第1表に示す結果を得た。

第1表に示すとおり、実施例1の消臭繊維の消臭性能は、比較例のポリエステル繊維または木綿を用いたものに比べて、鉄(II)フタロシアニンオクタカルボン酸の担持量がほぼ等しいにもかかわらず、各ガスに対して格段にすぐれた性能を有していた。

実施例2

羊毛繊維100gを25gのビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルアンモニウム)ア

ルキルクロライド25gを含む20ℓの水溶液によりPH8, 70℃の条件で処理して、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ のカチオン性基を導入した。金属ポルフィラジン類として鉄(II)フタロシアニンオクタカルボン酸26gを10ℓの0.1%水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、酢酸でPH8に調整した後、上記のカチオン性基を導入した羊毛繊維100gを浸漬し、均一に混合して90℃に昇温し、60分間攪拌しつつ恒温で処理し、その後繊維を取り出し、水洗、乾燥して消臭繊維約100gを得た。金属定量により分析したところ235重量%（対羊毛繊維）の鉄(II)フタロシアニンオクタカルボン酸が担持されていた。

上記で得られた消臭繊維について、実施例1の消臭繊維と全く同様の方法で消臭性能を測定した。その結果を第1表に示す。

第1表に示す結果から明らかなように、本実施例2の消臭繊維は鉄(II)フタロシアニンオクタカルボン酸の担持量が多く、実施例1の消臭繊維よりさらにすぐれた消臭性能を有していた。

以下 余 白

第 1 表

試 料	担持量 (重量%)	悪臭 ガス	H_2S		NH_3		CH_3SH	
			初期濃度 (ppm)	3時間後濃度 (ppm)	初期濃度 (ppm)	3時間後濃度 (ppm)	初期濃度 (ppm)	3時間後濃度 (ppm)
本 発 明	実施例1	155	300	10	2000 1200	50 5	140	5
	実施例2	235	300	5	2000 1200	30 0	140	0
比 較 例	ポリエステル繊維	15	300	130	2000 1200	350 80	140	40
	木 綿	15	300	80	2000 1200	250 70	140	25

実施例3

羊毛繊維100gを3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド20gを20ℓの水溶液によりPH9, 70℃の条件で処理して $7.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ のカチオン性基を導入した。金属ポルフィラジン類として鉄(II)フタロシアニンジ

スルホン酸5gを10ℓの0.1%水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、酢酸9に調整した後、上記のカチオン性基を導入した羊毛繊維100gを浸漬し、均一に混合して80℃に昇温し、60分間攪拌しつつ恒温で処理し、その後繊維を取り出し、水洗、乾燥して消臭繊維約100gを得た。金属定量により分析したところ、452重量%（対羊毛繊維）の鉄(II)フタロシアニンジスルホン酸が担持されていた。この消臭繊維は各種の悪臭ガスに対してすぐれた消臭作用を働き、かつその効果の持続性も非常に良好であった。

発明の効果

上記のように本発明の消臭繊維は製造も容易で金属ポルフィラジン類の担持収率も良好で、かつ消臭性能も各種の悪臭ガスに対して極めてすぐれており、その効果も長期にわたって持続され、絨毯、カーペット、フィルターその他の広い用途に用いることができる。

代理人 森 本 義 弘